

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges
Eigentum

Internationales Büro

(43) Internationales
Veröffentlichungsdatum
18. Juni 2015 (18.06.2015)



(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2015/086475 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:

C11D 3/39 (2006.01) C11D 11/00 (2006.01)
C11D 3/33 (2006.01) C11D 17/00 (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2014/076789

(22) Internationales Anmeldedatum:
5. Dezember 2014 (05.12.2014)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
10 2013 225 591.8
11. Dezember 2013 (11.12.2013) DE

(71) Anmelder: HENKEL AG & CO. KGAA [DE/DE];
Henkelstr. 67, 40589 Düsseldorf (DE).

(72) Erfinder: EITING, Thomas; Im Besental 15, 40589
Düsseldorf (DE). KROPPF, Christian; Zwirnerweg 57,
40724 Hilden (DE). JOB, Mareile; Glückstr. 21, 51375
Leverkusen (DE). UMBREIT, Christian; Friedrich von
der Schulenburg Str. 67, 41466 Neuss (DE).
MUSSMANN, Nina; Am Kuhbusch 109, 47877 Willich
(DE). BENDA, Konstantin; Kronprinzenstr. 131, 40217
Düsseldorf (DE). BASTIGKEIT, Thorsten; Gennebrecker
Str. 248, 42279 Wuppertal (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL,
AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW,
BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK,
DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM,
GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP,
KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME,
MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ,
OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA,
SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM,
TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM,
ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW,
GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST,
SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG,
KZ, RU, TJ, TM), europäisches (AL, AT, BE, BG, CH,
CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE,
IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO,
RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM,
GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz
3)

(54) Title: MACHINE-TYPE DISHWASHER DETERGENT CONTAINING N-BASED COMPLEXING AGENTS

(54) Bezeichnung : MASCHINELLES GESCHIRRSPÜLMITTEL ENTHALTEND N-BASIERTE KOMPLEXBILDNER

(57) Abstract: The invention relates to a machine-type dishwasher detergent containing at least one bleaching agent, at least one bleach catalyst and at least one nitrogen-based complexing agent; also to the use of same in a machine-type dishwashing process, and to a corresponding process for machine-type dishwashing.

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft maschinelle Geschirrspülmittel, die mindestens ein Bleichmittel, mindestens einen Bleichkatalysator und mindestens einen stickstoffbasierten Komplexbildner enthalten sowie deren Verwendung in einem maschinellen Geschirrspülverfahren und entsprechende Verfahren zum maschinellen Geschirrspülen.



WO 2015/086475 A1

Maschinelles Geschirrspülmittel enthaltend N-basierte Komplexbildner

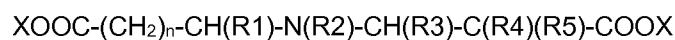
Die vorliegende Erfindung betrifft ein maschinelles Geschirrspülmittel, das eine verbesserte Reinigungsleistung insbesondere an bleichesensitiven Anschmutzungen zeigt, die Verwendung dieses Geschirrspülmittels sowie ein Verfahren zum maschinellen Geschirrspülen unter Verwendung dieses Geschirrspülmittels.

Das wichtigste Kriterium beim maschinellen Geschirrspülen ist die Reinigungsleistung an verschiedensten Anschmutzungen, welche in Form von Lebensmittelresten in die Geschirrspülmaschine eingebracht werden. Insofern besteht generell Bedarf an Geschirrspülmitteln mit gesteigerter Reinigungsleistung. Zusätzlich ist ein genereller Trend aus Umweltschutzgründen beim maschinellen Geschirrspülen auf Phosphate zu verzichten zu beobachten. Es stellt sich somit das Problem, phosphatfreie maschinelle Geschirrspülmittel bereitzustellen, ohne dass die Reinigungsleistung beeinträchtigt wird.

Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung bestand daher darin, ein, vorzugsweise phosphatfreies, maschinelles Geschirrspülmittel zur Verfügung zu stellen, das eine gesteigerte Reinigungsleistung aufweist.

Es wurde nun gefunden, dass der Einsatz bestimmter N-basierter Komplexbildner, die als Phosphat-Ersatz eingesetzt werden können, in maschinellen Geschirrspülmitteln, die ein Bleichmittel und einen Bleichkatalysator enthalten, überraschenderweise ohne Änderung der Bleichkatalysatormenge zu einer erhöhten Bleichleistung und daher einer verbesserten Reinigungsleistung an bleichesensitiven Anschmutzungen führt.

Ein erster Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist daher ein maschinelles Geschirrspülmittel enthaltend mindestens ein Bleichmittel, mindestens einen Bleichkatalysator und mindestens einen N-basierten Komplexbildner der Formel



wobei

X H, ein Alkalimetall oder Ammonium ist;

R1 H, C₁-C₁₀-Alkyl oder C(R6)(R7)-COOX ist;

R2 H, C₁-C₁₀-Alkyl oder CH₂COOX ist;

R3 H, C₁-C₁₀-Alkyl oder COOX ist;

R4, R5, R6 und R7 unabhängig voneinander H, OH oder C₁-C₁₀-Alkyl sind; und

n 0 oder 1 ist.

„Mindestens ein“, wie hierin verwendet, schließt ein, ist aber nicht begrenzt auf, 1, 2, 3, 4, 5, 6 und mehr.

Ebenfalls Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist die Verwendung eines erfindungsgemäßen maschinellen Geschirrspülmittels in einem maschinellen Geschirrspülverfahren, insbesondere die Verwendung zur Verbesserung der Reinigungsleistung an bleichesensitiven Anschmutzungen auf Geschirr bei dessen Reinigung in einer automatischen Geschirrspülmaschine.

Schließlich richtet sich die vorliegende Erfindung auch auf ein maschinelles Geschirrspülverfahren, bei dem ein erfindungsgemäßes maschinelles Geschirrspülmittel insbesondere zu dem Zweck, die Reinigungsleistung an bleichesensitiven Anschmutzungen zu verbessern, zum Einsatz kommt.

Diese und weitere Aspekte, Merkmale und Vorteile der Erfindung werden für den Fachmann aus dem Studium der folgenden detaillierten Beschreibung und Ansprüche ersichtlich. Dabei kann jedes Merkmal aus einem Aspekt der Erfindung in jedem anderen Aspekt der Erfindung eingesetzt werden. Ferner ist es selbstverständlich, dass die hierin enthaltenen Beispiele die Erfindung beschreiben und veranschaulichen sollen, diese aber nicht einschränken und insbesondere die Erfindung nicht auf diese Beispiele beschränkt ist. Alle Prozentangaben sind, sofern nicht anders angegeben, Gewichts-%. Numerische Bereiche, die in dem Format „von x bis y“ angegeben sind, schließen die genannten Werte ein. Wenn mehrere bevorzugte numerische Bereiche in diesem Format angegeben sind, ist es selbstverständlich, dass alle Bereiche, die durch die Kombination der verschiedenen Endpunkte entstehen, ebenfalls erfasst werden.

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung stehen Fettsäuren bzw. Fettalkohole bzw. deren Derivate – soweit nicht anders angegeben – stellvertretend für verzweigte oder unverzweigte Carbonsäuren bzw. Alkohole bzw. deren Derivate mit vorzugsweise 6 bis 22 Kohlenstoffatomen. Insbesondere sind auch die beispielsweise nach der ROELENschen Oxo-Synthese erhältlichen Oxo-Alkohole bzw. deren Derivate entsprechend einsetzbar.

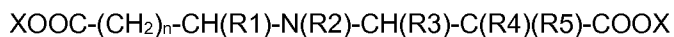
Wann immer im Folgenden Erdalkalimetalle als Gegenionen für einwertige Anionen genannt sind, so bedeutet das, dass das Erdalkalimetall natürlich nur in der halben – zum Ladungsausgleich ausreichenden – Stoffmenge wie das Anion vorliegt.

Stoffe, die auch als Inhaltsstoffe von kosmetischen Mitteln dienen, werden nachfolgend ggf. gemäß der International Nomenclature Cosmetic Ingredient (INCI)-Nomenklatur bezeichnet. Chemische Verbindungen tragen eine INCI-Bezeichnung in englischer Sprache, pflanzliche Inhaltsstoffe werden ausschließlich nach Linné in lateinischer Sprache aufgeführt, so genannte Trivialnamen wie „Wasser“, „Honig“ oder „Meersalz“ werden ebenfalls in lateinischer Sprache angegeben. Die INCI-Bezeichnungen sind dem International Cosmetic Ingredient Dictionary and Handbook -

Seventh Edition (1997) zu entnehmen, das von The Cosmetic, Toiletry, and Fragrance Association (CTFA), 1101 17th Street, NW, Suite 300, Washington, DC 20036, USA, herausgegeben wird und mehr als 9.000 INCI-Bezeichnungen sowie Verweise auf mehr als 37.000 Handelsnamen und technische Bezeichnungen einschließlich der zugehörigen Distributoren aus über 31 Ländern enthält. Das International Cosmetic Ingredient Dictionary and Handbook ordnet den Inhaltsstoffen eine oder mehrere chemische Klassen (Chemical Classes), beispielsweise Polymeric Ethers, und eine oder mehrere Funktionen (Functions), beispielsweise Surfactants - Cleansing Agents, zu, die es wiederum näher erläutert und auf die nachfolgend ggf. ebenfalls Bezug genommen wird.

Die Angabe CAS bedeutet, dass es sich bei der nachfolgenden Zahlenfolge um eine Bezeichnung des Chemical Abstracts Service handelt.

Die erfindungsgemäß eingesetzten N-basierten Komplexbildner sind Verbindungen der Formel



Dabei steht X für H, ein Alkalimetall oder Ammonium; R1 für H, C₁-C₁₀-Alkyl oder C(R6)(R7)-COOX; R2 für H, C₁-C₁₀-Alkyl oder CH₂COOX; R3 für H, C₁-C₁₀-Alkyl oder COOX; R4, R5, R6 und R7 unabhängig voneinander für H, OH oder C₁-C₁₀-Alkyl; und n ist 0 oder 1.

„Alkyl“, wie hierin verwendet, bezieht sich auf gesättigte geradkettige oder verzweigte Kohlenwasserstoffe mit 1-10, vorzugsweise 1-4 Kohlenstoffatomen und schließt ein, ist aber nicht beschränkt auf Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, sec-Butyl, iso-Butyl und tert-Butyl.

In bevorzugten Ausführungsformen der Erfindung ist R1 H oder C₁-C₁₀-Alkyl, insbesondere H oder Methyl. In weiteren bevorzugten Ausführungsformen ist R2 H oder C₁-C₁₀-Alkyl, R3 COOX, R4 OH, R5 H und n=0. In noch anderen bevorzugten Ausführungsformen ist R2 CH₂COOX, R3 H oder COOX, R4 H oder OH, R5 H und n=0.

In bestimmten Ausführungsformen der Erfindung ist R1 H oder C₁-C₁₀-Alkyl, R2 ist H, R3 ist COOX, R4 ist OH, R5 ist H und n=0. In weiteren bestimmten Ausführungsformen der Erfindung ist R1 H oder C₁-C₁₀-Alkyl, R2 ist C₁-C₁₀-Alkyl, R3 ist COOX, R4 ist OH, R5 ist H und n=0. In noch weiteren konkreten Ausführungsformen ist R1 H oder C₁-C₁₀-Alkyl, R2 ist CH₂COOX, R3 ist H, R4 ist H, R5 ist H und n=0. In noch weiteren Ausführungsformen ist R1 H oder C₁-C₁₀-Alkyl, R2 ist CH₂COOX, R3 ist COOX, R4 ist H, R5 ist H und n=0. In weiteren Ausführungsformen ist R1 H oder C₁-C₁₀-Alkyl, R2 ist CH₂COOX, R3 ist H, R4 ist OH, R5 ist H und n=0. In weiteren Ausführungsformen ist R1 H oder C₁-C₁₀-Alkyl, R2 ist CH₂COOX, R3 ist COOX, R4 ist OH, R5 ist H und n=0.

Konkrete Beispiele für erfindungsgemäß geeignete N-basierte Komplexbildner schließen ein, sind aber nicht beschränkt auf N-(1,2-Dicarboxy-2-hydroxyethyl)-glycin, N-(1,2-Dicarboxy-2-

hydroxyethyl)-alanin, N,N-Biscarboxymethyl- β -alanin, N-(1,2-Dicarboxy-2-hydroxyethyl)-sarkosin und N-(1,2-Dicarboxy-2-hydroxyethyl)-iminodiessigsäure. In allen vorgenannten Ausführungsformen können sowohl die freien Säuren als auch die entsprechenden Salze, insbesondere die Alkalimetallsalze, vorzugsweise die Na Salze, eingesetzt werden.

Überraschenderweise zeigen die erfindungsgemäß verwendeten N-basierten Komplexbildner, die wie oben definiert sind, die Eigenschaft, die Leistung von in dem Geschirrspülmittel enthaltenen Bleichkatalysatoren zu verbessern, und führen daher zu einer verbesserten Reinigungsleistung an bleichesensitiven Anschmutzungen.

Dabei ist in der Regel unter der Verbesserung der Bleichkatalysatorleistung oder Verbesserung der Reinigungs- oder Bleicheleistung zu verstehen, dass bei Verwendung der erfindungsgemäßen Geschirrspülmittel die Entfernung von Anschmutzungen, insbesondere bleichesensitiven Anschmutzungen, auf Geschirr bei dessen Reinigung in einer automatischen Geschirrspülmaschine im Vergleich zu der Verwendung von Geschirrspülmitteln, die die erfindungsgemäßen Komplexbildner nicht enthalten, merklich verbessert ist.

Die Komplexbildner kommen üblicherweise in Mengen von 0,1 bis 40 Gew.-%, bezogen auf die Gesamt Rezeptur des angewendeten Mittels, zum Einsatz. Bevorzugte Mengen sind 2 bis 35 Gew.-% und insbesondere 10 bis 30 Gew.-%.

Die hierin beschriebenen maschinellen Geschirrspülmittel, die mindestens ein Bleichmittel, mindestens einen Bleichkatalysator und den mindestens einen N-basierten Komplexbildner enthalten, können fester oder flüssiger Natur sein und insbesondere als pulverförmige Feststoffe, in nachverdichteter Teilchenform, als homogene Lösungen oder Suspensionen vorliegen. In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Erfindung liegt das maschinelle Geschirrspülmittel in einer vorportionierten Form vor. In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Erfindung weist das maschinelle Geschirrspülmittel mehrere räumlich voneinander getrennte Zusammensetzungen auf, wodurch es möglich ist, nicht kompatible Inhaltsstoffe voneinander zu trennen, oder Zusammensetzungen in Kombination anzubieten, welche zu unterschiedlichen Zeitpunkten in der Geschirrspülmaschine zum Einsatz kommen. Dies ist besonders vorteilhaft, wenn die maschinellen Geschirrspülmittel in vorportionierter Form vorliegen. Dabei liegt mindestens eine der Zusammensetzungen fest und/oder mindestens eine der Zusammensetzungen flüssig vor, wobei die Komplexbildner, die Bleichmittel und die Bleichkatalysatoren in mindestens einer der Zusammensetzungen enthalten sind, aber auch in mehreren Zusammensetzungen vorliegen können.

Die erfindungsgemäß einsetzbaren Bleichkatalysatoren schließen ein, sind aber nicht beschränkt auf die Gruppe der bleichverstärkenden Übergangsmetallsalze und Übergangsmetallkomplexe, vorzugsweise der Mn-, Fe-, Co-, Ru - oder Mo-Komplexe, besonders bevorzugt aus der Gruppe

der Mangan und/oder Cobaltsalze und/oder -komplexe, insbesondere der Cobalt(ammin)-Komplexe, der Cobalt(acetat)-Komplexe, der Cobalt(Carbonyl)-Komplexe, der Chloride des Cobalts oder Mangans, des Mangansulfats und der Komplexe des Mangans mit 1,4,7-trimethyl-1,4,7-triazacyclononan (Mn_3 -TACN) oder 1,2,4,7-tetramethyl-1,4,7-tri-azacyclononan (Mn_4 -TACN).

Erfindungsgemäß werden maschinelle Geschirrspülmittel bevorzugt, die 0,001 bis 1 Gew.-%, vorzugsweise 0,01 bis 0,1 Gew.-% Bleichkatalysator, vorzugsweise einen Mn-Komplex, insbesondere einen Komplex des Mangans mit 1,4,7-trimethyl-1,4,7-triazacyclononan (Mn_3 -TACN) oder 1,2,4,7-tetramethyl-1,4,7-tri-azacyclononan (Mn_4 -TACN), enthalten.

Die erfindungsgemäß einsetzbaren Bleichmittel sind wasch- oder reinigungsaktive Substanzen. Unter den als Bleichmittel dienenden, in Wasser H_2O_2 liefernden Verbindungen haben das Natriumpercarbonat, das Natriumperborattetrahydrat und das Natriumperboratmonohydrat besondere Bedeutung. Weitere brauchbare Bleichmittel sind beispielsweise Peroxypyrophosphate, Citratperhydrate sowie H_2O_2 liefernde persaurer Salze oder Persäuren, wie Perbenzoate, Peroxophthalate, Diperazelaensäure, Phthaliminopersäure oder Diperdodecandisäure. Einsetzbar sind außerdem alle weiteren dem Fachmann aus dem Stand der Technik bekannten anorganischen oder organischen Peroxybleichmittel.

Als Bleichmittel können auch Chlor oder Brom freisetzende Substanzen eingesetzt werden. Unter den geeigneten Chlor oder Brom freisetzenden Materialien kommen beispielsweise heterozyklische N-Brom- und N-Chloramide, beispielsweise Trichlorisocyanursäure, Tribromisocyanursäure, Dibromisocyanursäure und/oder Dichlorisocyanursäure (DICA) und/oder deren Salze mit Kationen wie Kalium und Natrium in Betracht. Hydantoinverbindungen, wie 1,3-Dichlor-5,5-dimethylhydantoin sind ebenfalls geeignet.

Erfindungsgemäß werden maschinelle Geschirrspülmittel bevorzugt, die 1 bis 35 Gew.-%, vorzugsweise 2,5 bis 30 Gew.-%, besonders bevorzugt 3,5 bis 20 Gew.-% und insbesondere 5 bis 15 Gew.-% Bleichmittel, vorzugsweise Natriumpercarbonat, enthalten.

In verschiedenen Ausführungsformen der Erfindung enthalten die maschinellen Geschirrspülmittel zusätzlich mindestens einen Bleichaktivator. Als Bleichaktivatoren können Verbindungen, die unter Perhydrolysebedingungen aliphatische Peroxycarbonsäuren mit vorzugsweise 1 bis 10 C-Atomen, insbesondere 2 bis 4 C-Atomen, und/oder gegebenenfalls substituierte Perbenzoesäure ergeben, eingesetzt werden. Von allen dem Fachmann aus dem Stand der Technik bekannten Bleichaktivatoren werden mehrfach acylierte Alkylendiamine, insbesondere Tetraacetyl-ethylendiamin (TAED), acylierte Triazinderivate, insbesondere 1,5-Diacetyl-2,4-dioxohexahydro-1,3,5-triazin (DADHT), acylierte Glykolurile, insbesondere Tetraacetyl-glykoluril (TAGU), N-Acylimide, insbesondere N-Nonanoylsuccinimid (NOSI), acylierte Phenolsulfonate, insbesondere n-Nonanoyl- oder Isononanoyloxybenzolsulfonat (n- bzw. iso-NOBS) besonders bevorzugt

eingesetzt. Auch Kombinationen konventioneller Bleichaktivatoren können eingesetzt werden. Diese Bleichaktivatoren werden vorzugsweise in Mengen bis 10 Gew.-%, insbesondere 0,1 Gew.-% bis 8 Gew.-%, besonders 2 bis 8 Gew.-% und besonders bevorzugt 2 bis 6 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der bleichaktivatorhaltigen Mittel, eingesetzt.

Vorzugsweise enthalten die erfindungsgemäßen Mittel mindestens einen weiteren Bestandteil, insbesondere mindestens zwei weitere Bestandteile, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Gerüststoffen, Tensiden, Polymeren, Enzymen, Korrosionsinhibitoren und Glaskorrosionsinhibitoren, Desintegrationshilfsmitteln, Duftstoffen und Parfümträgern.

Nachfolgend werden mögliche Inhaltsstoffe beschrieben, welche vorteilhafterweise in den erfindungsgemäßen maschinellen Geschirrspülmitteln eingesetzt werden können.

Vorteilhafterweise können zusätzliche Gerüststoffe eingesetzt werden. Zu den zusätzlich einsetzbaren Gerüststoffen zählen insbesondere die Zeolithe, Silikate, Carbonate, organische Cobuilder und – wo keine ökologischen Vorurteile gegen ihren Einsatz bestehen – auch die Phosphate. Vorzugsweise sind die Mittel aber phosphatfrei.

Vorzugsweise können kristalline schichtförmige Silikate der allgemeinen Formel $\text{NaMSi}_x\text{O}_{2x+1} \cdot y \text{H}_2\text{O}$ eingesetzt werden, worin M Natrium oder Wasserstoff darstellt, x eine Zahl von 1,9 bis 22, vorzugsweise von 1,9 bis 4, wobei besonders bevorzugte Werte für x 2, 3 oder 4 sind, und y für eine Zahl von 0 bis 33, vorzugsweise von 0 bis 20 steht. Die kristallinen schichtförmigen Silikate der Formel $\text{NaMSi}_x\text{O}_{2x+1} \cdot y \text{H}_2\text{O}$ werden beispielsweise von der Firma Clariant GmbH (Deutschland) unter dem Handelsnamen Na-SKS vertrieben. Beispiele für diese Silikate sind Na-SKS-1 ($\text{Na}_2\text{Si}_{22}\text{O}_{45} \cdot x \text{H}_2\text{O}$, Kenyait), Na-SKS-2 ($\text{Na}_2\text{Si}_{14}\text{O}_{29} \cdot x \text{H}_2\text{O}$, Magadiit), Na-SKS-3 ($\text{Na}_2\text{Si}_8\text{O}_{17} \cdot x \text{H}_2\text{O}$) oder Na-SKS-4 ($\text{Na}_2\text{Si}_4\text{O}_9 \cdot x \text{H}_2\text{O}$, Makatit). Für die Zwecke der vorliegenden Erfindung besonders geeignet sind kristalline Schichtsilikate der Formel $\text{NaMSi}_x\text{O}_{2x+1} \cdot y \text{H}_2\text{O}$, in denen x für 2 steht. Insbesondere sind sowohl β - als auch δ -Natriumdisilikate $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5 \cdot y \text{H}_2\text{O}$ sowie weiterhin vor allem Na-SKS-5 (α - $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$), Na-SKS-7 (β - $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$, Natrosilit), Na-SKS-9 ($\text{NaHSi}_2\text{O}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$), Na-SKS-10 ($\text{NaHSi}_2\text{O}_5 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$, Kanemit), Na-SKS-11 (t - $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$) und Na-SKS-13 (NaHSi_2O_5), insbesondere aber Na-SKS-6 (δ - $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$) bevorzugt.

Maschinelle Geschirrspülmittel enthalten vorzugsweise einen Gewichtsanteil des kristallinen schichtförmigen Silikats der Formel $\text{NaMSi}_x\text{O}_{2x+1} \cdot y \text{H}_2\text{O}$ von 0,1 bis 20 Gew.-%, bevorzugt von 0,2 bis 15 Gew.-% und insbesondere von 0,4 bis 10 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht dieser Mittel.

Einsetzbar sind auch amorphe Natriumsilikate mit einem Modul $\text{Na}_2\text{O}:\text{SiO}_2$ von 1:2 bis 1:3,3, vorzugsweise von 1:2 bis 1:2,8 und insbesondere von 1:2 bis 1:2,6, welche vorzugsweise

löseverzögert sind und Sekundärwascheigenschaften aufweisen. Die Löseverzögerung gegenüber herkömmlichen amorphen Natriumsilikaten kann dabei auf verschiedene Weise, beispielsweise durch Oberflächenbehandlung, Compoundierung, Kompaktierung/Verdichtung oder durch Übertrocknung hervorgerufen worden sein. Im Rahmen dieser Erfindung wird unter dem Begriff "amorph" verstanden, dass die Silikate bei Röntgenbeugungsexperimenten keine scharfen Röntgenreflexe liefern, wie sie für kristalline Substanzen typisch sind, sondern allenfalls ein oder mehrere Maxima der gestreuten Röntgenstrahlung, die eine Breite von mehreren Gradeinheiten des Beugungswinkels aufweisen, hervorrufen.

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung ist es bevorzugt, dass diese(s) Silikat(e), vorzugsweise Alkalisilikate, besonders bevorzugt kristalline oder amorphe Alkalidisilikate, in den Mitteln in Mengen von 3 bis 60 Gew.-%, vorzugsweise von 8 bis 50 Gew.-% und insbesondere von 20 bis 40 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gewicht des maschinellen Geschirrspülmittels, enthalten sind.

Selbstverständlich ist auch ein Einsatz der allgemein bekannten Phosphate als Buildersubstanzen möglich, sofern ein derartiger Einsatz nicht aus ökologischen Gründen vermieden werden sollte. Unter der Vielzahl der kommerziell erhältlichen Phosphate haben die Alkalimetallphosphate unter besonderer Bevorzugung von Pentanatrium- bzw. Pentakaliumtriphosphat (Natrium- bzw. Kaliumtripolyphosphat) in der Wasch- oder Reinigungsmittel-Industrie die größte Bedeutung.

Alkalimetallphosphate ist dabei die summarische Bezeichnung für die Alkalimetall- (insbesondere Natrium- und Kalium-) Salze der verschiedenen Phosphorsäuren, bei denen man Metaphosphorsäuren $(\text{HPO}_3)_n$ und Orthophosphorsäure H_3PO_4 neben höhermolekularen Vertretern unterscheiden kann. Die Phosphate vereinen dabei mehrere Vorteile in sich: Sie wirken als Alkaliträger, verhindern Kalkbeläge auf Maschinenteilen bzw. Kalkinkrustationen in Geweben und tragen überdies zur Reinigungsleistung bei.

Technisch besonders wichtige Phosphate sind das Pentanatriumtriphosphat, $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ (Natriumtripolyphosphat) sowie das entsprechende Kaliumsalz Pentakaliumtriphosphat, $\text{K}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ (Kaliumtripolyphosphat) und entsprechende Mischsalze (Natriumkaliumtripolyphosphate). Vorzugsweise sind die Mittel aber phosphatfrei.

Werden im Rahmen der vorliegenden Anmeldung Phosphate als wasch- oder reinigungsaktive Substanzen im maschinellen Geschirrspülmittel eingesetzt, so enthalten bevorzugte Mittel diese(s) Phosphat(e), vorzugsweise Alkalimetallphosphat(e), besonders bevorzugt Pentanatrium- bzw. Pentakaliumtriphosphat (Natrium- bzw. Kaliumtripolyphosphat), in Mengen von 5 bis 80 Gew.-%, vorzugsweise von 15 bis 75 Gew.-% und insbesondere von 20 bis 70 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gewicht des maschinellen Geschirrspülmittels.

Weitere Gerüststoffe sind die Alkaliträger. Als Alkaliträger gelten beispielsweise Alkalimetallhydroxide, Alkalimetallcarbonate, Alkalimetallhydrogencarbonate, Alkalimetallsesquicarbonat, die genannten Alkalisilikate, Alkalimetasilikate, und Mischungen der vorgenannten Stoffe, wobei im Sinne dieser Erfindung bevorzugt die Alkalicarbonate, insbesondere Natriumcarbonat, Natriumhydrogencarbonat oder Natriumsesquicarbonat eingesetzt werden können. Besonders bevorzugt ist ein Buildersystem enthaltend eine Mischung aus Tripolyphosphat und Natriumcarbonat. Ebenfalls besonders bevorzugt ist ein Buildersystem enthaltend eine Mischung aus Tripolyphosphat und Natriumcarbonat und Natriumdisilikat. Aufgrund ihrer im Vergleich mit anderen Buildersubstanzen geringen chemischen Kompatibilität mit den übrigen Inhaltsstoffen von maschinellen Geschirrspülmitteln, werden die optionalen Alkalimetallhydroxide bevorzugt nur in geringen Mengen, vorzugsweise in Mengen unterhalb 10 Gew.-%, bevorzugt unterhalb 6 Gew.-%, besonders bevorzugt unterhalb 4 Gew.-% und insbesondere unterhalb 2 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht des maschinellen Geschirrspülmittels, eingesetzt. Besonders bevorzugt werden Mittel, welche bezogen auf ihr Gesamtgewicht weniger als 0,5 Gew.-% und insbesondere keine Alkalimetallhydroxide enthalten.

Besonders bevorzugt ist der Einsatz von Carbonat(en) und/oder Hydrogencarbonat(en), vorzugsweise Alkalicarbonat(en), besonders bevorzugt Natriumcarbonat, in Mengen von 2 bis 50 Gew.-%, vorzugsweise von 5 bis 40 Gew.-% und insbesondere von 7,5 bis 30 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gewicht des maschinellen Geschirrspülmittels. Besonders bevorzugt werden Mittel, welche bezogen auf das Gewicht des maschinellen Geschirrspülmittels weniger als 20 Gew.-%, vorzugsweise weniger als 17 Gew.-%, bevorzugt weniger als 13 Gew.-% und insbesondere weniger als 9 Gew.-% Carbonat(e) und/oder Hydrogencarbonat(e), vorzugsweise Alkalicarbonat(e), besonders bevorzugt Natriumcarbonat enthalten.

Als organische Cobuilder sind insbesondere Polycarboxylate / Polycarbonsäuren, polymere Polycarboxylate, Asparaginsäure, Polyacetale, Dextrine, weitere organische Cobuilder sowie Phosphonate zu nennen. Diese Stoffklassen werden nachfolgend beschrieben.

Brauchbare organische Gerüstsubstanzen sind beispielsweise die in Form der freien Säure und/oder ihrer Natriumsalze einsetzbaren Polycarbonsäuren, wobei unter Polycarbonsäuren solche Carbonsäuren verstanden werden, die mehr als eine Säurefunktion tragen. Beispielsweise sind dies Citronensäure, Adipinsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Äpfelsäure, Weinsäure, Maleinsäure, Fumarsäure, Zuckersäuren, Nitrilotriessigsäure (NTA), sofern ein derartiger Einsatz aus ökologischen Gründen nicht zu beanstanden ist, sowie Mischungen aus diesen. Die freien Säuren besitzen neben ihrer Builderwirkung typischerweise auch die Eigenschaft einer Säuerungskomponente und dienen somit auch zur Einstellung eines niedrigeren und mildereren pH-Wertes der maschinellen Geschirrspülmittel. Insbesondere sind hierbei Citronensäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Adipinsäure, Gluconsäure und beliebige Mischungen aus diesen zu nennen.

Als besonders vorteilhaft für die Reinigungs- und Klarspüleleistung erfindungsgemäßer Mittel hat sich der Einsatz von Citronensäure und/oder Citraten in diesen Mitteln erwiesen. Erfindungsgemäß bevorzugt werden daher maschinelle Geschirrspülmittel, dadurch gekennzeichnet, dass das maschinelle Geschirrspülmittel Citronensäure oder ein Salz der Citronensäure enthält und das der Gewichtsanteil der Citronensäure oder des Salzes der Citronensäure vorzugsweise mehr als 10 Gew.-%, bevorzugt mehr als 15 Gew.-% und insbesondere zwischen 20 und 40 Gew.-% beträgt.

Als Gerüststoffe sind weiter polymere Polycarboxylate geeignet, dies sind beispielsweise die Alkalimetallsalze der Polyacrylsäure oder der Polymethacrylsäure, beispielsweise solche mit einer relativen Molekülmasse von 500 bis 70000 g/mol.

Geeignete Polymere sind insbesondere Polyacrylate, die bevorzugt eine Molekülmasse von 2000 bis 20000 g/mol aufweisen. Aufgrund ihrer überlegenen Löslichkeit können aus dieser Gruppe wiederum die kurzkettigen Polyacrylate, die Molmassen von 2000 bis 10000 g/mol, und besonders bevorzugt von 3000 bis 5000 g/mol, aufweisen, bevorzugt sein.

Geeignet sind weiterhin copolymerere Polycarboxylate, insbesondere solche der Acrylsäure mit Methacrylsäure und der Acrylsäure oder Methacrylsäure mit Maleinsäure. Als besonders geeignet haben sich Copolymere der Acrylsäure mit Maleinsäure erwiesen, die 50 bis 90 Gew.-% Acrylsäure und 50 bis 10 Gew.-% Maleinsäure enthalten. Ihre relative Molekülmasse, bezogen auf freie Säuren, beträgt im allgemeinen 2000 bis 70000 g/mol, vorzugsweise 20000 bis 50000 g/mol und insbesondere 30000 bis 40000 g/mol.

Die (co-)polymeren Polycarboxylate können entweder als Pulver oder als wässrige Lösung eingesetzt werden. Der Gehalt der maschinellen Geschirrspülmittel an (co-)polymeren Polycarboxylaten beträgt vorzugsweise 0,5 bis 20 Gew.-% und insbesondere 3 bis 10 Gew.-%.

Zur Verbesserung der Wasserlöslichkeit können die Polymere auch Allylsulfonsäuren, wie beispielsweise Allyloxybenzolsulfonsäure und Methallylsulfonsäure, als Monomer enthalten.

Weitere bevorzugte Copolymere sind solche, die als Monomere Acrolein und Acrylsäure/Acrylsäuresalze bzw. Acrolein und Vinylacetat aufweisen.

Darüber hinaus können alle Verbindungen, die in der Lage sind, Komplexe mit Erdalkalitionen auszubilden, als Gerüststoffe eingesetzt werden.

Die erfindungsgemäßen Mittel können Tenside enthalten, wobei zur Gruppe der Tenside die nichtionischen, die anionischen, die kationischen und die amphoteren Tenside gezählt werden.

Als nichtionische Tenside können alle dem Fachmann bekannten nichtionischen Tenside eingesetzt werden. Als nichtionische Tenside eignen sich beispielsweise Alkylglykoside der allgemeinen Formel $RO(G)_x$, in der R einem primären geradkettigen oder methylverzweigten, insbesondere in 2-Stellung methylverzweigten aliphatischen Rest mit 8 bis 22, vorzugsweise 12 bis 18 C-Atomen entspricht und G das Symbol ist, das für eine Glykoseeinheit mit 5 oder 6 C-Atomen, vorzugsweise für Glucose, steht. Der Oligomerisierungsgrad x, der die Verteilung von Monoglykosiden und Oligoglykosiden angibt, ist eine beliebige Zahl zwischen 1 und 10; vorzugsweise liegt x bei 1,2 bis 1,4.

Eine weitere Klasse bevorzugt einsetzbarer nichtionischer Tenside, die entweder als alleiniges nichtionisches Tensid oder in Kombination mit anderen nichtionischen Tensiden eingesetzt werden können, sind alkoxylierte, vorzugsweise ethoxylierte oder ethoxylierte und propoxylierte Fettsäurealkylester, vorzugsweise mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen in der Alkylkette.

Auch nichtionische Tenside vom Typ der Aminoxide, beispielsweise N-Kokosalkyl-N,N-dimethylaminoxid und N-Talgalkyl-N,N-dihydroxyethylaminoxid, und der Fettsäurealkanolamide können geeignet sein. Die Menge dieser nichtionischen Tenside beträgt vorzugsweise nicht mehr als die der ethoxylierten Fettalkohole, insbesondere nicht mehr als die Hälfte davon.

Weitere geeignete Tenside sind die als PHFA bekannten Polyhydroxyfettsäureamide.

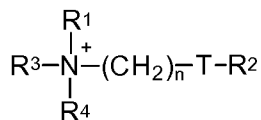
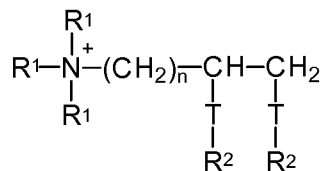
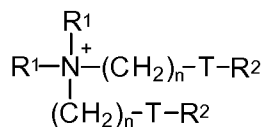
Als bevorzugte Tenside können schwachschäumende nichtionische Tenside eingesetzt werden. Mit besonderem Vorzug enthalten die maschinellen Geschirrspülmittel nichtionische Tenside aus der Gruppe der alkoxylierten Alkohole. Als nichtionische Tenside werden vorzugsweise alkoxylierte, vorteilhafterweise ethoxylierte, insbesondere primäre Alkohole mit vorzugsweise 8 bis 18 C-Atomen und durchschnittlich 1 bis 12 Mol Ethylenoxid (EO) pro Mol Alkohol eingesetzt, in denen der Alkoholrest linear oder bevorzugt in 2-Stellung methylverzweigt sein kann bzw. lineare und methylverzweigte Reste im Gemisch enthalten kann, so wie sie üblicherweise in Oxoalkoholresten vorliegen. Insbesondere sind jedoch Alkoholethoxylate mit linearen Resten aus Alkoholen nativen Ursprungs mit 12 bis 18 C-Atomen, z.B. aus Kokos-, Palm-, Talgfett- oder Oleylalkohol, und durchschnittlich 2 bis 8 Mol EO pro Mol Alkohol bevorzugt. Zu den bevorzugten ethoxylierten Alkoholen gehören beispielsweise C_{12-14} -Alkohole mit 3 EO oder 4 EO, C_{9-11} -Alkohol mit 7 EO, C_{13-15} -Alkohole mit 3 EO, 5 EO, 7 EO oder 8 EO, C_{12-18} -Alkohole mit 3 EO, 5 EO oder 7 EO und Mischungen aus diesen, wie Mischungen aus C_{12-14} -Alkohol mit 3 EO und C_{12-18} -Alkohol mit 5 EO. Die angegebenen Ethoxylierungsgrade stellen statistische Mittelwerte dar, die für ein spezielles Produkt einer ganzen oder einer gebrochenen Zahl entsprechen können. Bevorzugte Alkoholethoxylate weisen eine eingeeengte Homologenverteilung auf (narrow range ethoxylates, NRE). Zusätzlich zu diesen nichtionischen Tensiden können auch Fettalkohole mit mehr als 12 EO eingesetzt werden. Beispiele hierfür sind Talgfettalkohol mit 14 EO, 25 EO, 30 EO oder 40 EO.

Insbesondere bevorzugt sind nichtionische Tenside, die einen Schmelzpunkt oberhalb Raumtemperatur aufweisen. Nichtionische(s) Tensid(e) mit einem Schmelzpunkt oberhalb von 20°C, vorzugsweise oberhalb von 25°C, besonders bevorzugt zwischen 25 und 60°C und insbesondere zwischen 26,6 und 43,3°C, ist/sind besonders bevorzugt.

Bevorzugt einzusetzende Tenside stammen aus den Gruppen der alkoxylierten Niotenside, insbesondere der ethoxylierten primären Alkohole.

Aniontenside können ebenfalls als Bestandteil maschineller Geschirrspülmittel eingesetzt werden. Zu ihnen zählen insbesondere Alkylbenzolsulfonate, (Fett-)Alkylsulfate, (Fett-)Alkylethersulfate sowie Alkansulfonate. Der Gehalt der Mittel an Aniontensiden beträgt üblicherweise 0 bis 10 Gew.-%.

An Stelle der genannten Tenside oder in Verbindung mit ihnen können auch kationische und/oder amphotere Tenside eingesetzt werden. Als kationische Aktivsubstanzen können beispielsweise kationische Verbindungen der nachfolgenden Formeln eingesetzt werden:



worin jede Gruppe R¹ unabhängig voneinander ausgewählt ist aus C₁₋₆-Alkyl-, -Alkenyl- oder -Hydroxyalkylgruppen; jede Gruppe R² unabhängig voneinander ausgewählt ist aus C₈₋₂₈-Alkyl- oder -Alkenylgruppen; R³ = R¹ oder (CH₂)_n-T-R²; R⁴ = R¹ oder R² oder (CH₂)_n-T-R²; T = -CH₂-, -O-CO- oder -CO-O- und n eine ganze Zahl von 0 bis 5 ist.

In maschinellen Geschirrspülmitteln, beträgt der Gehalt an kationischen und/oder amphoteren Tensiden vorzugsweise weniger als 6 Gew.-%, bevorzugt weniger als 4 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt weniger als 2 Gew.-% und insbesondere weniger als 1 Gew.-%. Maschinelle Geschirrspülmittel, welche keine kationischen oder amphoteren Tenside enthalten, werden besonders bevorzugt.

Zur Gruppe der Polymere zählen insbesondere die wasch- oder reinigungsaktiven Polymere, beispielsweise die Klarspülpolymeren und/oder als Enthärter wirksame Polymere. Generell sind in maschinellen Geschirrspülmitteln neben nichtionischen Polymeren auch kationische, anionische und amphotere Polymere einsetzbar.

„Kationische Polymere“ im Sinne der vorliegenden Erfindung sind Polymere, welche eine positive Ladung im Polymermolekül tragen. Diese kann beispielsweise durch in der Polymerkette vorliegende (Alkyl-)Ammoniumgruppierungen oder andere positiv geladene Gruppen realisiert werden. Besonders bevorzugte kationische Polymere stammen aus den Gruppen der quaternierten Cellulose-Derivate, der Polysiloxane mit quaternären Gruppen, der kationischen Guar-Derivate, der polymeren Dimethyldiallylammoniumsalze und deren Copolymere mit Estern und Amidgruppen von Acrylsäure und Methacrylsäure, der Copolymere des Vinylpyrrolidons mit quaternierten Derivaten des Dialkylaminoacrylats und -methacrylats, der Vinylpyrrolidon-Methoimidazoliumchlorid-Copolymere, der quaternierten Polyvinylalkohole oder der unter den INCI-Bezeichnungen Polyquaternium 2, Polyquaternium 17, Polyquaternium 18 und Polyquaternium 27 angegebenen Polymere.

„Amphotere Polymere“ im Sinne der vorliegenden Erfindung weisen neben einer positiv geladenen Gruppe in der Polymerkette weiterhin auch negativ geladenen Gruppen bzw. Monomereinheiten auf. Bei diesen Gruppen kann es sich z.B. um Carbonsäuren, Sulfonsäuren oder Phosphonsäuren handeln.

Bevorzugte einsetzbare amphotere Polymere stammen aus der Gruppe der Alkylacrylamid/Acrylsäure-Copolymere, der Alkylacrylamid/Methacrylsäure-Copolymere, der Alkylacrylamid/Methylmethacrylsäure-Copolymere, der Alkylacrylamid/Acrylsäure/Alkylaminoalkyl(meth)acrylsäure-Copolymere, der Alkylacrylamid/Methacrylsäure/Alkylaminoalkyl(meth)acrylsäure-Copolymere, der Alkylacrylamid/Methylmethacrylsäure/Alkylaminoalkyl(meth)acrylsäure-Copolymere, der Alkylacrylamid/Alkylmethacrylat/Alkylaminoethylmethacrylat/Alkylmethacrylat-Copolymere sowie der Copolymere aus ungesättigten Carbonsäuren, kationisch derivatisierten ungesättigten Carbonsäuren und gegebenenfalls weiteren ionischen oder nichtionogenen Monomeren.

Bevorzugt einsetzbare zwitterionische Polymere stammen aus der Gruppe der Acrylamidoalkyltrialkylammoniumchlorid/Acrylsäure-Copolymere sowie deren Alkali- und Ammoniumsalze, der Acrylamidoalkyltrialkylammoniumchlorid/Methacrylsäure-Copolymere sowie deren Alkali- und Ammoniumsalze und der Methacroylethylbetain/Methacrylat-Copolymere.

In einer besonders bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung liegen die Polymere in vorkonfektionierter Form vor. Zur Konfektionierung der Polymere eignet sich dabei u.a.

- die Verkapselung der Polymere mittels wasserlöslicher oder wasserdispergierbarer Beschichtungsmittel, vorzugsweise mittels wasserlöslicher oder wasserdispergierbarer natürlicher oder synthetischer Polymere;
- die Verkapselung der Polymere mittels wasserunlöslicher, schmelzbarer Beschichtungsmittel, vorzugsweise mittels wasserunlöslicher Beschichtungsmittel aus der Gruppe der Wachse oder Paraffine mit einem Schmelzpunkt oberhalb 30°C;
- die Cogrulation der Polymere mit inerten Trägermaterialien, vorzugsweise mit Trägermaterialien aus der Gruppe der wasch- oder reinigungsaktiven Substanzen, besonders bevorzugt aus der Gruppe der Builder (Gerüststoffe) oder Cobuilder.

Maschinelle Geschirrspülmittel enthalten die vorgenannten kationischen und/oder amphoteren Polymere vorzugsweise in Mengen zwischen 0,01 und 10 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht des maschinellen Geschirrspülmittels. Bevorzugt werden im Rahmen der vorliegenden Anmeldung jedoch solche maschinelle Geschirrspülmittel, bei denen der Gewichtsanteil der kationischen und/oder amphoteren Polymere zwischen 0,01 und 8 Gew.-%, vorzugsweise zwischen 0,01 und 6 Gew.-%, bevorzugt zwischen 0,01 und 4 Gew.-%, besonders bevorzugt zwischen 0,01 und 2 Gew.-% und insbesondere zwischen 0,01 und 1 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht des maschinellen Geschirrspülmittels, beträgt.

Vorzugsweise enthalten die Mittel der vorliegenden Erfindung mindestens eine Enzymzubereitung oder Enzymzusammensetzung, die ein oder mehrere Enzyme enthalten. Geeignete Enzyme umfassen, ohne darauf beschränkt zu sein, Proteasen, Amylasen, Lipasen, Hemicellulasen, Cellulasen, Perhydrolasen oder Oxidoreduktasen, sowie vorzugsweise deren Gemische. Diese Enzyme sind im Prinzip natürlichen Ursprungs; ausgehend von den natürlichen Molekülen stehen für den Einsatz in Reinigungsmitteln verbesserte Varianten zur Verfügung, die entsprechend bevorzugt eingesetzt werden. Erfindungsgemäße Reinigungsmittel enthalten Enzyme vorzugsweise in Gesamtmengen von 1×10^{-6} bis 5 Gew.-% bezogen auf aktives Protein. Die Proteinkonzentration kann mit Hilfe bekannter Methoden, zum Beispiel dem BCA-Verfahren oder dem Biuret-Verfahren bestimmt werden.

Proteasen gehören zu den technisch bedeutendsten Enzymen überhaupt. Für Wasch- und Reinigungsmittel sind sie die am längsten etablierten und in praktisch allen modernen, leistungsfähigen Wasch- und Reinigungsmitteln enthaltenen Enzyme. Sie bewirken den Abbau proteinhaltiger Anschmutzungen auf dem Reinigungsgut. Hierunter sind wiederum Proteasen vom Subtilisin-Typ (Subtilasen, Subtilopeptidasen, EC 3.4.21.62) besonders wichtig, welche aufgrund der katalytisch wirksamen Aminosäuren Serin-Proteasen sind. Sie wirken als unspezifische Endopeptidasen und hydrolysieren beliebige Säureamidbindungen, die im Inneren von Peptiden oder Proteinen liegen. Ihr pH-Optimum liegt meist im deutlich alkalischen Bereich. Einen Überblick über diese Familie bietet beispielsweise der Artikel „Subtilases: Subtilisin-like Proteases“ von R. Siezen, Seite 75-95 in „Subtilisin enzymes“, herausgegeben von R. Bott und C. Betzel, New

York, 1996. Subtilasen werden natürlicherweise von Mikroorganismen gebildet. Hierunter sind insbesondere die von *Bacillus*-Spezies gebildeten und sezernierten Subtilisine als bedeutendste Gruppe innerhalb der Subtilasen zu erwähnen.

Beispiele für die in Wasch- und Reinigungsmitteln bevorzugt eingesetzten Proteasen vom Subtilisin-Typ sind die Subtilisine BPN¹ und Carlsberg, die Protease PB92, die Subtilisine 147 und 309, die Protease aus *Bacillus lentus*, insbesondere aus *Bacillus lentus* DSM 5483, Subtilisin DY und die den Subtilasen, nicht mehr jedoch den Subtilisinen im engeren Sinne zuzuordnenden Enzyme Thermitase, Proteinase K und die Proteasen TW3 und TW7, sowie Varianten der genannten Proteasen, die eine gegenüber der Ausgangsprotease veränderte Aminosäuresequenz aufweisen. Proteasen werden durch aus dem Stand der Technik bekannte Verfahren gezielt oder zufallsbasiert verändert und so beispielsweise für den Einsatz in Wasch- und Reinigungsmitteln optimiert. Dazu gehören Punktmutagenese, Deletions- oder Insertionsmutagenese oder Fusion mit anderen Proteinen oder Proteinteilen. So sind für die meisten aus dem Stand der Technik bekannten Proteasen entsprechend optimierte Varianten bekannt.

Beispiele für erfindungsgemäß einsetzbare Amylasen sind die α -Amylasen aus *Bacillus licheniformis*, aus *B. amyloliquefaciens*, aus *B. stearothermophilus*, aus *Aspergillus niger* und *A. oryzae* sowie die für den Einsatz in Reinigungsmitteln verbesserten Weiterentwicklungen der vorgenannten Amylasen. Des Weiteren sind für diesen Zweck die α -Amylase aus *Bacillus sp. A 7-7* (DSM 12368) und die Cyclodextrin-Glucanotransferase (CGTase) aus *B. agaradherens* (DSM 9948) hervorzuheben.

Erfindungsgemäß einsetzbar sind weiterhin Lipasen oder Cutinasen, insbesondere wegen ihrer Triglycerid-spaltenden Aktivitäten, aber auch, um aus geeigneten Vorstufen *in situ* Persäuren zu erzeugen. Hierzu gehören beispielsweise die ursprünglich aus *Humicola lanuginosa* (*Thermomyces lanuginosus*) erhältlichen, beziehungsweise weiterentwickelten Lipasen, insbesondere solche mit dem Aminosäureaustausch D96L.

Weiterhin können Enzyme eingesetzt werden, die unter dem Begriff Hemicellulasen zusammengefasst werden. Hierzu gehören beispielsweise Mannanasen, Xanthanlyasen, Pektinlyasen (=Pektinasen), Pektinesterasen, Pektatlyasen, Xyloglucanasen (=Xylanasen), Pullulanasen und β -Glucanasen.

Zur Erhöhung der bleichenden Wirkung können erfindungsgemäß Oxidoreduktasen, beispielsweise Oxidasen, Oxygenasen, Katalasen, Peroxidasen, wie Halo-, Chloro-, Bromo-, Lignin-, Glucose- oder Mangan-peroxidasen, Dioxygenasen oder Laccasen (Phenoloxidasen, Polyphenoloxidasen) eingesetzt werden. Vorteilhafterweise werden zusätzlich vorzugsweise organische, besonders bevorzugt aromatische, mit den Enzymen wechselwirkende Verbindungen zugegeben, um die

Aktivität der betreffenden Oxidoreduktasen zu verstärken (Enhancer) oder um bei stark unterschiedlichen Redoxpotentialen zwischen den oxidierenden Enzymen und den Anschutzungen den Elektronenfluss zu gewährleisten (Mediatoren).

Ein Protein und/oder Enzym kann besonders während der Lagerung gegen Schädigungen wie beispielsweise Inaktivierung, Denaturierung oder Zerfall etwa durch physikalische Einflüsse, Oxidation oder proteolytische Spaltung geschützt werden. Bei mikrobieller Gewinnung der Proteine und/oder Enzyme ist eine Inhibierung der Proteolyse besonders bevorzugt, insbesondere wenn auch die Mittel Proteasen enthalten. Reinigungsmittel können zu diesem Zweck Stabilisatoren enthalten; die Bereitstellung derartiger Mittel stellt eine bevorzugte Ausführungsform der vorliegenden Erfindung dar.

Reinigungsaktive Proteasen und Amylasen werden in der Regel nicht in Form des reinen Proteins sondern vielmehr in Form stabilisierter, lager- und transportfähiger Zubereitungen bereitgestellt. Zu diesen vorkonfektionierten Zubereitungen zählen beispielsweise die durch Granulation, Extrusion oder Lyophilisierung erhaltenen festen Präparationen oder, insbesondere bei flüssigen oder gelförmigen Mitteln, Lösungen der Enzyme, vorteilhafterweise möglichst konzentriert, wasserarm und/oder mit Stabilisatoren oder weiteren Hilfsmitteln versetzt.

Alternativ können die Enzyme sowohl für die feste als auch für die flüssige Darreichungsform verkapselt werden, beispielsweise durch Sprühtrocknung oder Extrusion der Enzymlösung zusammen mit einem vorzugsweise natürlichen Polymer oder in Form von Kapseln, beispielsweise solchen, bei denen die Enzyme wie in einem erstarrten Gel eingeschlossen sind oder in solchen vom Kern-Schale-Typ, bei dem ein enzymhaltiger Kern mit einer Wasser-, Luft- und/oder Chemikalien-undurchlässigen Schutzschicht überzogen ist. In aufgelagerten Schichten können zusätzlich weitere Wirkstoffe, beispielsweise Stabilisatoren, Emulgatoren, Pigmente, Bleich- oder Farbstoffe aufgebracht werden. Derartige Kapseln werden nach an sich bekannten Methoden, beispielsweise durch Schüttel- oder Rollgranulation oder in Fluid-bed-Prozessen aufgebracht. Vorteilhafterweise sind derartige Granulate, beispielsweise durch Aufbringen polymerer Filmbildner, staubarm und aufgrund der Beschichtung lagerstabil.

Weiterhin ist es möglich, zwei oder mehrere Enzyme zusammen zu konfektionieren, so dass ein einzelnes Granulat mehrere Enzymaktivitäten aufweist.

Wie aus der vorherigen Ausführungen ersichtlich, bildet das Enzym-Protein nur einen Bruchteil des Gesamtgewichts üblicher Enzym-Zubereitungen. Erfindungsgemäß bevorzugt eingesetzte Protease- und Amylase-Zubereitungen enthalten zwischen 0,1 und 40 Gew.-%, bevorzugt zwischen 0,2 und 30 Gew.-%, besonders bevorzugt zwischen 0,4 und 20 Gew.-% und insbesondere zwischen 0,8 und 10 Gew.-% des Enzymproteins.

Bevorzugt werden insbesondere solche Reinigungsmittel, die, jeweils bezogen auf ihr Gesamtgewicht, 0,1 bis 12 Gew.-%, vorzugsweise 0,2 bis 10 Gew.-% und insbesondere 0,5 bis 8 Gew.-% Enzym-Zubereitungen enthalten.

Glaskorrosionsinhibitoren verhindern das Auftreten von Trübungen, Schlieren und Kratzern aber auch das Irisieren der Glasoberfläche von maschinell gereinigten Gläsern. Bevorzugte Glaskorrosionsinhibitoren stammen aus der Gruppe der Magnesium- und Zinksalze sowie der Magnesium- und Zinkkomplexe. Im Rahmen der vorliegenden Erfindung beträgt der Gehalt an Zinksalz in maschinellen Geschirrspülmitteln vorzugsweise zwischen 0,1 bis 5 Gew.-%, bevorzugt zwischen 0,2 bis 4 Gew.-% und insbesondere zwischen 0,4 bis 3 Gew.-%, bzw. der Gehalt an Zink in oxidiert Form (berechnet als Zn^{2+}) zwischen 0,01 bis 1 Gew.-%, vorzugsweise zwischen 0,02 bis 0,5 Gew.-% und insbesondere zwischen 0,04 bis 0,2 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht des Glaskorrosionsinhibitor-haltigen Mittels.

Um den Zerfall vorgefertigter Formkörper zu erleichtern, ist es möglich, Desintegrationshilfsmittel, so genannte Tablettensprengmittel, in diese Mittel einzuarbeiten, um die Zerfallszeiten zu verkürzen. Unter Tablettensprengmitteln bzw. Zerfallsbeschleunigern werden Hilfsstoffe verstanden, die für den raschen Zerfall von Tabletten in Wasser oder anderen Medien und für die zügige Freisetzung der Wirkstoffe sorgen. Bevorzugt können Desintegrationshilfsmittel in Mengen von 0,5 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise 3 bis 7 Gew.-% und insbesondere 4 bis 6 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht des desintegrationshilfsmittelhaltigen Mittels, eingesetzt werden.

Als Parfümöle bzw. Duftstoffe können im Rahmen der vorliegenden Erfindung einzelne Riechstoffverbindungen, z.B. die synthetischen Produkte vom Typ der Ester, Ether, Aldehyde, Ketone, Alkohole und Kohlenwasserstoffe verwendet werden. Bevorzugt werden jedoch Mischungen verschiedener Riechstoffe verwendet, die gemeinsam eine ansprechende Duftnote erzeugen. Solche Parfümöle können auch natürliche Riechstoffgemische enthalten, wie sie aus pflanzlichen Quellen zugänglich sind, z.B. Pinien-, Citrus-, Jasmin-, Patchouli-, Rosen- oder Ylang-Ylang-Öl.

Die Konfektionierung hierin beschriebener maschineller Geschirrspülmittel kann in unterschiedlicher Weise erfolgen. Die Mittel können in fester oder flüssiger sowie als Kombination fester und flüssiger Angebotsformen vorliegen. Als feste Angebotsformen eignen sich insbesondere Pulver, Granulate, Extrudate, Kompaktate, insbesondere Tabletten. Die flüssigen Angebotsformen auf Basis von Wasser und/oder organischen Lösungsmitteln können verdickt, in Form von Gelen vorliegen. Die Mittel können in Form einphasiger oder mehrphasiger Produkte konfektioniert werden. Bevorzugt werden insbesondere maschinelle Geschirrspülmittel mit einer, zwei, drei oder vier Phasen. Maschinelle Geschirrspülmittel, dadurch gekennzeichnet, dass es in Form einer vorgefertigten Dosiereinheit mit zwei oder mehr Phasen vorliegt, werden besonders bevorzugt. Die einzelnen Phasen mehrphasiger Mittel können gleiche oder unterschiedliche Aggregatzustände aufweisen. Bevorzugt werden insbesondere maschinelle Geschirrspülmittel, die

mindestens zwei unterschiedliche feste Phasen und/oder mindestens zwei flüssige Phasen und/oder mindestens eine feste und mindestens eine flüssige Phase aufweisen.

Die hierin beschriebenen maschinellen Geschirrspülmittel werden vorzugsweise zu Dosiereinheiten vorkonfektioniert. Diese Dosiereinheiten umfassen vorzugsweise die für einen Reinigungsgang notwendige Menge an wasch- oder reinigungsaktiven Substanzen. Bevorzugte Dosiereinheiten weisen ein Gewicht zwischen 12 und 30 g, bevorzugt zwischen 14 und 26 g und insbesondere zwischen 16 und 22 g auf. Um ein optimales Reinigungs- und Klarspülergebnis zu erzielen, werden solche maschinellen Geschirrspülmittel bevorzugt, die in Form einer vorgefertigten Dosiereinheit vorliegen und zwischen 0,001 und 1 g, vorzugsweise zwischen 0,01 und 0,1 g, besonders bevorzugt zwischen 0,01 und 0,07 g und insbesondere zwischen 0,01 und 0,05 g des Polymers a) bzw. zwischen 0,1 und 2,5 g, vorzugsweise zwischen 0,2 und 2,2 g, besonders bevorzugt zwischen 0,3 und 1,9 g und insbesondere zwischen 0,4 und 1,5 g nichtionische(s) Tensid(e) b) enthalten. Das Volumen der vorgenannten Dosiereinheiten sowie deren Raumform sind mit besonderem Vorzug so gewählt, dass eine Dosierbarkeit der vorkonfektionierten Einheiten über die Dosierkammer einer Geschirrspülmaschine gewährleistet ist. Das Volumen der Dosiereinheit beträgt daher bevorzugt zwischen 10 und 35 ml, vorzugsweise zwischen 12 und 30 ml.

Die maschinellen Geschirrspülmittel, insbesondere die vorgefertigten Dosiereinheiten weisen mit besonderem Vorzug eine wasserlösliche Umhüllung auf.

Die wasserlösliche Umhüllung wird vorzugsweise aus einem wasserlöslichen Folienmaterial, welches ausgewählt ist aus der Gruppe, bestehend aus Polymeren oder Polymergemischen, gebildet. Die Umhüllung kann aus einer oder aus zwei oder mehr Lagen aus dem wasserlöslichen Folienmaterial gebildet werden. Das wasserlösliche Folienmaterial der ersten Lage und der weiteren Lagen, falls vorhanden, kann gleich oder unterschiedlich sein. Besonders bevorzugt sind Folien, die beispielsweise zu Verpackungen wie Schläuchen oder Kissen verklebt und/oder versiegelt werden können, nachdem sie mit einem Mittel befüllt wurden.

Es ist bevorzugt, dass die wasserlösliche Umhüllung Polyvinylalkohol oder ein Polyvinylalkoholcopolymer enthält. Wasserlösliche Umhüllungen, die Polyvinylalkohol oder ein Polyvinylalkoholcopolymer enthalten, weisen eine gute Stabilität bei einer ausreichend hohen Wasserlöslichkeit, insbesondere Kaltwasserlöslichkeit, auf.

Geeignete wasserlösliche Folien zur Herstellung der wasserlöslichen Umhüllung basieren bevorzugt auf einem Polyvinylalkohol oder einem Polyvinylalkoholcopolymer, dessen Molekulargewicht im Bereich von 10.000 bis 1.000.000 g mol^{-1} , vorzugsweise von 20.000 bis 500.000 g mol^{-1} , besonders bevorzugt von 30.000 bis 100.000 g mol^{-1} und insbesondere von 40.000 bis 80.000 g mol^{-1} liegt.

Die Herstellung von Polyvinylalkohol geschieht üblicherweise durch Hydrolyse von Polyvinylacetat, da der direkte Syntheseweg nicht möglich ist. Ähnliches gilt für Polyvinylalkoholcopolymere, die aus entsprechend aus Polyvinylacetatcopolymeren hergestellt werden. Bevorzugt ist, wenn wenigstens eine Lage der wasserlöslichen Umhüllung einen Polyvinylalkohol umfasst, dessen Hydrolysegrad 70 bis 100 Mol-%, vorzugsweise 80 bis 90 Mol-%, besonders bevorzugt 81 bis 89 Mol-% und insbesondere 82 bis 88 Mol-% ausmacht.

Einem zur Herstellung der wasserlöslichen Umhüllung geeignetem Polyvinylalkohol-enthaltendem Folienmaterial kann zusätzlich ein Polymer ausgewählt aus der Gruppe umfassend (Meth)Acrylsäure-haltige (Co)Polymere, Polyacrylamide, Oxazolin-Polymere, Polystyrolsulfonate, Polyurethane, Polyester, Polyether, Polymilchsäure oder Mischungen der vorstehenden Polymere zugesetzt sein. Ein bevorzugtes zusätzliches Polymer sind Polymilchsäuren.

Bevorzugte Polyvinylalkoholcopolymere umfassen neben Vinylalkohol Dicarbonsäuren als weitere Monomere. Geeignete Dicarbonsäuren sind Itaconsäure, Malonsäure, Bernsteinsäure und Mischungen daraus, wobei Itaconsäure bevorzugt ist.

Ebenfalls bevorzugte Polyvinylalkoholcopolymere umfassen neben Vinylalkohol eine ethylenisch ungesättigte Carbonsäure, deren Salz oder deren Ester. Besonders bevorzugt enthalten solche Polyvinylalkoholcopolymere neben Vinylalkohol Acrylsäure, Methacrylsäure, Acrylsäureester, Methacrylsäureester oder Mischungen daraus.

Es kann bevorzugt sein, dass das Folienmaterial weitere Zusatzstoffe enthält. Das Folienmaterial kann beispielsweise Weichmacher wie Dipropylenglycol, Ethylenglycol, Diethylenglycol, Propylenglycol, Glycerin, Sorbitol, Mannitol oder Mischungen daraus enthalten. Weitere Zusatzstoffe umfassen beispielsweise Freisetzungshilfen, Füllmittel, Vernetzungsmittel, Tenside, Antioxidationsmittel, UV-Absorber, Antiblockmittel, Antiklebemittel oder Mischungen daraus.

Geeignete wasserlösliche Folien zum Einsatz in den wasserlöslichen Umhüllungen der wasserlöslichen Verpackungen gemäß der Erfindung sind Folien, die von der Firma MonoSol LLC beispielsweise unter der Bezeichnung M8630, C8400 oder M8900 vertrieben werden. Andere geeignete Folien umfassen Folien mit der Bezeichnung Solublon® PT, Solublon® GA, Solublon® KC oder Solublon® KL von der Aicello Chemical Europe GmbH oder die Folien VF-HP von Kuraray.

Die entsprechende Verwendung der erfindungsgemäßen maschinellen Geschirrspülmittel ist ebenfalls Gegenstand der Erfindung. Ebenso betrifft die Erfindung ein Geschirrspülverfahren, insbesondere maschinelles Geschirrspülverfahren, bei welchem ein Geschirrspülmittel gemäß der Erfindung eingesetzt wird. Gegenstand der vorliegenden Anmeldung ist daher weiterhin ein Verfahren zur Reinigung von Geschirr in einer Geschirrspülmaschine, bei welchem das erfindungsgemäße Mittel während des Durchlaufens eines Geschirrspülprogramms vor Beginn des

Hauptspülgang oder im Verlaufe des Hauptspülgangs in den Innenraum einer Geschirrspülmaschine eindosiert wird. Die Eindosierung bzw. der Eintrag des erfindungsgemäßen Mittels in den Innenraum der Geschirrspülmaschine kann manuell erfolgen, vorzugsweise wird das Mittel jedoch mittels der Dosierkammer in den Innenraum der Geschirrspülmaschine dosiert.

Eine typische Rahmenrezeptur für ein vorzugsweise einsetzbares maschinelles Geschirrspülmittel, beispielsweise in Tablettenform, umfasst folgende Stoffe:

Citrat	10-50 Gew.-%
Natriumcarbonat	10-30 Gew.-%
Natriumpercarbonat	5-18 Gew.-%
Bleichaktivator	0,5-5 Gew.-%
Bleichkatalysator	0,01-1 Gew.-%
Sulfopolymer	2,5-15 Gew.-%
Polycarboxylat	0,1-10 Gew.-%
Niotensid	0,5-10 Gew.-%
Phosphonat	0,5-5 Gew.-%
Protease	0,1-5 Gew.-%
Amylase	0,1-5 Gew.-%,

wobei sich die Angabe in Gew.-% jeweils auf das gesamte Mittel beziehen. Statt des oder eines Teils des Citrats können die hierin beschriebenen N-basierten Komplexbildner oder Mischungen aus zwei oder drei dieser Substanzen eingesetzt werden.

Acrylatpolymer, Na-Salz	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4
Nichtionische Tenside	6,5	6,5	6,5	6,5	6,5	6,5
Percarbonat	14,4	14,4	14,4	14,4	14,4	14,4
TAED	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4
Bleichkatalysator (Mn-TACN)	1,1	-	1,1	1,1	1,1	1,1
Amylasehaltige Enzymzusammensetzung	0,7	0,7	0,7	0,7	0,7	0,7
Proteasehaltige Enzymzusammensetzung	2,2	2,2	2,2	2,2	2,2	2,2
Zinkacetat (Gew.-%)	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2
Reste (Parfüm, Farbstoffe, Konservierungsstoffe, Wasser) (Gew.-%)	ad 100	ad 100	ad 100	ad 100	ad 100	ad 100

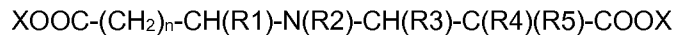
Tabelle 2: Reinigungsleistung auf Tee-Anschmutzung

V1	3,5
V2	3,8
M1	4,8
M2	5,7
M3	4,5
M4	4,8

Der Tabelle ist eindeutig zu entnehmen, dass die Verwendung N-basierter Komplexbildner, wie hierin definiert, in Kombination mit Bleichkatalysatoren zu einer deutlichen Verbesserung der Reinigungsleistung führt.

Patentansprüche

1. Maschinelles Geschirrspülmittel, dadurch gekennzeichnet, dass das maschinelle Geschirrspülmittel
 - (i) mindestens ein Bleichmittel;
 - (ii) mindestens einen Bleichkatalysator; und
 - (iii) mindestens einen N-basierten Komplexbildner der Formel



enthält, wobei

X H, ein Alkalimetall oder Ammonium ist;

R1 H, C₁-C₁₀-Alkyl oder C(R6)(R7)-COOX ist;

R2 H, C₁-C₁₀-Alkyl oder CH₂COOX ist;

R3 H, C₁-C₁₀-Alkyl oder COOX ist;

R4, R5, R6 und R7 unabhängig voneinander H, OH oder C₁-C₁₀-Alkyl sind; und

n 0 oder 1 ist.

2. Maschinelles Geschirrspülmittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass R1 H oder C₁-C₁₀-Alkyl ist.
3. Maschinelles Geschirrspülmittel nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass
 - (i) R2 H oder C₁-C₁₀-Alkyl, R3 COOX, R4 OH, R5 H und n = 0 ist; oder
 - (ii) R2 CH₂COOX, R3 H oder COOX, R4 H oder OH, R5 H und n=0 ist.
4. Maschinelles Geschirrspülmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass der N-basierte Komplexbildner ausgewählt wird aus der Gruppe bestehend aus N-(1,2-Dicarboxy-2-hydroxyethyl)-glycin, N-(1,2-Dicarboxy-2-hydroxyethyl)-alanin, N,N-Biscarboxymethyl- -alanin, N-(1,2-Dicarboxy-2-hydroxyethyl)-sarkosin, N-(1,2-Dicarboxy-2-hydroxyethyl)-iminodiessigsäure und den Alkalimetallsalzen, insbesondere den Natriumsalzen, davon.
5. Maschinelles Geschirrspülmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass der N-basierte Komplexbildner in einer Menge von 0,1 bis 40, vorzugsweise 2 bis 35, noch bevorzugter 10 bis 30 Gew.-% bezogen auf das Gesamtgewicht des maschinellen Geschirrspülmittels enthalten ist.
6. Maschinelles Geschirrspülmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass der Bleichkatalysator ausgewählt ist aus der Gruppe der bleichverstärkenden Übergangsmetallsalze und Übergangsmetallkomplexe, vorzugsweise

- der Mn-, Fe-, Co-, Ru - oder Mo-Komplexe, besonders bevorzugt aus der Gruppe der Mangan und/oder Cobaltsalze und/oder -komplexe, insbesondere der Cobalt(ammin)-Komplexe, der Cobalt(acetat)-Komplexe, der Cobalt(Carbonyl)-Komplexe, der Chloride des Cobalts oder Mangans, des Mangansulfats und der Komplexe des Mangans mit 1,4,7-trimethyl-1,4,7-triazacyclononan (Me₃-TACN) oder 1,2,4,7-tetramethyl-1,4,7-triazacyclononan (Me₄-TACN).
7. Maschinelles Geschirrspülmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass der Bleichkatalysator in einer Menge von 0,001 bis 1 Gew.-%, vorzugsweise 0,01 bis 0,1 Gew.-% bezogen auf das Gesamtgewicht des maschinellen Geschirrspülmittels enthalten ist.
 8. Maschinelles Geschirrspülmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass
 - (1) das maschinelle Geschirrspülmittel in fester Form vorliegt; und/oder
 - (2) das maschinelle Geschirrspülmittel in vorportionierter Form vorliegt; und/oder
 - (3) das maschinelle Geschirrspülmittel mehrere räumlich voneinander getrennte Zusammensetzungen aufweist, von denen mindestens eine Zusammensetzung fest und/oder eine Zusammensetzung flüssig vorliegt, wobei der mindestens eine N-basierte Komplexbildner in mindestens einer der Zusammensetzungen enthalten sind; und/oder
 - (4) das maschinelle Geschirrspülmittel mindestens einen Bleichaktivator enthält; und/oder
 - (5) das maschinelle Geschirrspülmittel mindestens einen weiteren Bestandteil, vorzugsweise mindestens zwei weitere Bestandteile, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Gerüststoffen, Tensiden, Polymeren, Enzymen, Korrosionsinhibitoren, Glaskorrosionsinhibitoren, Desintegrationshilfsmitteln, Duftstoffen und Parfümträgern enthält.
 9. Verwendung eines maschinellen Geschirrspülmittels nach einem der Ansprüche 1-8 in einem maschinellen Geschirrspülverfahren.
 10. Maschinelles Geschirrspülverfahren, dadurch gekennzeichnet, dass ein maschinelles Geschirrspülmittel nach einem der Ansprüche 1-8 zum Einsatz kommt.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2014/076789

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
 INV. C11D3/39 C11D3/33 C11D11/00 C11D17/00
 ADD.
 According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED
 Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
 C11D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
 EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2009 149777 A (LION CORP) 9 July 2009 (2009-07-09) paragraphs [0122], [0132] - [0135]; claims 1, 2; example 5; table 2 -----	1,3,6, 8-10
X	WO 2008/087200 A1 (LANXESS DEUTSCHLAND GMBH [DE]; BK GIULINI GMBH [DE]; KLEIN THOMAS [DE]) 24 July 2008 (2008-07-24) page 3, lines 18-20 page 11, line 7 - page 12, line 3; claim 4 -----	1,5,7,9, 10
X	GB 2 311 541 A (PROCTER & GAMBLE [US]) 1 October 1997 (1997-10-01)	1,2,4-10
Y	paragraph [0001]; claims 1, 7, 10 ----- -/--	1-10

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
- "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search 12 February 2015	Date of mailing of the international search report 20/02/2015
---	--

Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Authorized officer Loiselet-Taisne, S
--	--

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2014/076789

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	WO 93/23515 A1 (HENKEL KGAA [DE]; BLUM HELMUT [DE]; ERPENBACH SIGLINDE [DE]; HENSEN HE) 25 November 1993 (1993-11-25) Nr 1-6, 9 Auf die Tabelle 1; page 5, line 1; claims 1, 6; table 1 -----	1-10
T	EP 0 509 382 A2 (GRACE W R & CO [US] HAMPSHIRE CHEMICAL CORP [US]) 21 October 1992 (1992-10-21) page 2, line 16 - line 20; claims 6-10; examples VI-VII; tables I, II -----	1-10
A	EP 0 287 846 A1 (BASF AG [DE]) 26 October 1988 (1988-10-26) page 14, lines 50, 51; claims 1, 2, 7-9 -----	1-3

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2014/076789

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
JP 2009149777	A	09-07-2009	NONE
WO 2008087200	A1	24-07-2008	AR 064974 A1 06-05-2009 CA 2675811 A1 24-07-2008 CL 2008000155 A1 25-07-2008 CN 101631848 A 20-01-2010 DE 102007003885 A1 24-07-2008 EP 2113024 A1 04-11-2009 JP 2010516832 A 20-05-2010 TW 200846463 A 01-12-2008 US 2010144576 A1 10-06-2010 WO 2008087200 A1 24-07-2008
GB 2311541	A	01-10-1997	CA 2250226 A1 09-10-1997 EP 0889948 A1 13-01-1999 GB 2311541 A 01-10-1997 WO 9736991 A1 09-10-1997
WO 9323515	A1	25-11-1993	DE 4216363 A1 25-11-1993 EP 0641379 A1 08-03-1995 JP H07506762 A 27-07-1995 WO 9323515 A1 25-11-1993
EP 0509382	A2	21-10-1992	AT 173007 T 15-11-1998 CA 2063118 A1 18-10-1992 DE 69227479 D1 10-12-1998 DE 69227479 T2 10-06-1999 EP 0509382 A2 21-10-1992 ES 2122974 T3 01-01-1999 US 5362412 A 08-11-1994
EP 0287846	A1	26-10-1988	AU 601921 B2 20-09-1990 AU 1446488 A 13-10-1988 CA 1313527 C 09-02-1993 DE 3712330 A1 20-10-1988 EP 0287846 A1 26-10-1988 JP 2515372 B2 10-07-1996 JP S63267750 A 04-11-1988 US 4827014 A 02-05-1989

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2014/076789

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
 INV. C11D3/39 C11D3/33 C11D11/00 C11D17/00
 ADD.

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
 C11D

Recherchierte, aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	JP 2009 149777 A (LION CORP) 9. Juli 2009 (2009-07-09) Absätze [0122], [0132] - [0135]; Ansprüche 1, 2; Beispiel 5; Tabelle 2 -----	1,3,6, 8-10
X	WO 2008/087200 A1 (LANXESS DEUTSCHLAND GMBH [DE]; BK GIULINI GMBH [DE]; KLEIN THOMAS [DE]) 24. Juli 2008 (2008-07-24) Seite 3, Zeilen 18-20 Seite 11, Zeile 7 - Seite 12, Zeile 3; Anspruch 4 -----	1,5,7,9, 10
X	GB 2 311 541 A (PROCTER & GAMBLE [US]) 1. Oktober 1997 (1997-10-01)	1,2,4-10
Y	Absatz [0001]; Ansprüche 1, 7, 10 -----	1-10
	-/--	

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" frühere Anmeldung oder Patent, die bzw. das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche	Absenddatum des internationalen Recherchenberichts
12. Februar 2015	20/02/2015

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Bevollmächtigter Bediensteter Loiselet-Taisne, S
--	---

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	WO 93/23515 A1 (HENKEL KGAA [DE]; BLUM HELMUT [DE]; ERPENBACH SIGLINDE [DE]; HENSEN HE) 25. November 1993 (1993-11-25) Nr 1-6, 9 Auf die Tabelle 1; Seite 5, Zeile 1; Ansprüche 1, 6; Tabelle 1 -----	1-10
T	EP 0 509 382 A2 (GRACE W R & CO [US] HAMPSHIRE CHEMICAL CORP [US]) 21. Oktober 1992 (1992-10-21) Seite 2, Zeile 16 - Zeile 20; Ansprüche 6-10; Beispiele VI-VII; Tabellen I, II -----	1-10
A	EP 0 287 846 A1 (BASF AG [DE]) 26. Oktober 1988 (1988-10-26) Seite 14, Zeilen 50, 51; Ansprüche 1, 2, 7-9 -----	1-3

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2014/076789

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
JP 2009149777	A	09-07-2009	KEINE
WO 2008087200	A1	24-07-2008	AR 064974 A1 06-05-2009 CA 2675811 A1 24-07-2008 CL 2008000155 A1 25-07-2008 CN 101631848 A 20-01-2010 DE 102007003885 A1 24-07-2008 EP 2113024 A1 04-11-2009 JP 2010516832 A 20-05-2010 TW 200846463 A 01-12-2008 US 2010144576 A1 10-06-2010 WO 2008087200 A1 24-07-2008
GB 2311541	A	01-10-1997	CA 2250226 A1 09-10-1997 EP 0889948 A1 13-01-1999 GB 2311541 A 01-10-1997 WO 9736991 A1 09-10-1997
WO 9323515	A1	25-11-1993	DE 4216363 A1 25-11-1993 EP 0641379 A1 08-03-1995 JP H07506762 A 27-07-1995 WO 9323515 A1 25-11-1993
EP 0509382	A2	21-10-1992	AT 173007 T 15-11-1998 CA 2063118 A1 18-10-1992 DE 69227479 D1 10-12-1998 DE 69227479 T2 10-06-1999 EP 0509382 A2 21-10-1992 ES 2122974 T3 01-01-1999 US 5362412 A 08-11-1994
EP 0287846	A1	26-10-1988	AU 601921 B2 20-09-1990 AU 1446488 A 13-10-1988 CA 1313527 C 09-02-1993 DE 3712330 A1 20-10-1988 EP 0287846 A1 26-10-1988 JP 2515372 B2 10-07-1996 JP S63267750 A 04-11-1988 US 4827014 A 02-05-1989